

Bibliographic Information

Preparation of polyether-polyols. Takeyasu, Hiromitsu; Hasegawa, Noboru; Ozawa, Shigeyuki. (Asahi Glass Co Ltd, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1993), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 05163342 A2 19930629 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 91-350813 19911211. Priority: . CAN 120:135469 AN 1994:135469 CAPLUS (Copyright (C) 2006 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 05163342 /	A2	19930629	JP 1991-350813	19911211

Priority Application

JP 1991-350813	19911211
----------------	----------

Abstract

The title polyether-polyols with high mol. wt., useful for lubricants and polyurethanes, are prepd. by ring-opening polymn. of C₂₂ monoepoxides by using castor oils and/or modified castor oils as initiators in the presence of composite metal cyanide complex catalysts. Thus, heating 1000 g URIC H 30, 200 ppm Zn hexacyanocobaltate, and 1920 g propylene oxide at 110° gave a transparent polyether-polyol with OH value 56.3, and polydispersity 1.10.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163342

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl.⁴

C 0 8 C 65/26

識別記号

NQN

庁内整理番号

9167-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-350813

(22)出願日 平成3年(1991)12月11日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 武安 弘光

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 長谷川 昇

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 ポリエーテル類の製造方法

(57)【要約】

【目的】ヒマシ油系化合物を開始剤としたポリエーテル類を製造する。

【構成】ヒマシ油を変性して得られる官能基数3~4、水酸基価90~320のポリオール1000gに亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加し、数平均分子量3000~5000、 $M_w/M_n = 1.3$ 以下のポリエーテルポリオールを製造する。

【効果】分子量や構造のコントロールができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下、ヒマシ油および／または変性ヒマシ油をイニシエータとして炭素数2以上のモノエポキシドを開環付加反応させることを特徴とする、ポリエーテル類の製造方法。

【請求項2】得られるポリエーテル類の数平均分子量が2000～50000である、請求項1のポリエーテル類の製造方法。

【請求項3】得られるポリエーテル類の重量平均分子量／数平均分子量 (M_w / M_n) が1.3以下である、請求項1のポリエーテル類の製造方法。

【請求項4】モノエポキシドがアルキレンオキシドである、請求項1のポリエーテル類の製造方法。

【請求項5】アルキレンオキシドがエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドから選ばれるものである、請求項4のポリエーテル類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエーテル類の製造方法に関するものであり、特にポリエーテルポリオール類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】イニシエータにアルキレンオキシド等のモノエポキシドを開環反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテル類は、ポリウレタン等の合成樹脂の原料、界面活性剤、潤滑剤、その他の用途に広く用いられている。イニシエータはA-(H)_n (A: 活性水素含有化合物の水素原子を除いた残基、n: 1以上の整数) で表わされる活性水素含有化合物である。

【0003】イニシエータとしては、例えば1価アルコール、多価アルコール、1価フェノール、多価フェノール等ヒドロキシ基を有する化合物やヒドロキシアルキルアミノ基を有する化合物(アルカノールアミン類やアミン類-アルキレンオキシド付加物等)が挙げられる。また、上記イニシエータにモノエポキシドを反応させて得られるポリエーテル類もまたイニシエータとして用いられる。さらに、ヒマシ油やエステル変性ヒマシ油等の変性ヒマシ油をイニシエータとして用いる試みもなされている。

【0004】ポリエーテル類は上記イニシエータにモノエポキシドを開環付加反応させて得られる下記のような化合物である。



A: 活性水素含有化合物の水素原子を除いた残基

R-O: モノエポキシドの開環した単位

m, n: 1以上の整数

【0005】従来、ポリエーテル類を製造する方法として、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ金属化合物に代表されるアルカリ触媒存在下、イニシエ

タにモノエポキシドを反応させる方法が広く用いられている。また、低分子量のポリエーテル類の合成にはBF₃エーテラートのような酸触媒が用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ヒマシ油系化合物をイニシエータとして用いる場合、従来知られていたアルカリ触媒はヒマシ油系化合物に含まれる不飽和結合やエステル結合の分解を生じさせるため使用できなかった。ルイス酸等の酸触媒を用いると、高分子量ポリエーテル類が得られ難かった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたもので、特にヒマシ油系化合物をイニシエータとした比較的高分子量のポリエーテル類の製造方法である。すなわち、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下、ヒマシ油および／または変性ヒマシ油をイニシエータとして炭素数2以上のモノエポキシドを開環付加反応させることを特徴とする、ポリエーテル類の製造方法である。

【0008】本発明で用いるヒマシ油および変性ヒマシ油とは、ヒマの種子から得られる天然油および該天然油をエステル交換反応、水素添加反応、ナトリウム還元反応等の処理を施して得られる変性ヒマシ油である。

【0009】ヒマシ油はリシノール酸を主成分とする不飽和酸のグリセリドよりなり、水酸基を有する不飽和エステルである。エステル交換反応等によって官能基数を自由にコントロールすることが可能である。

【0010】本発明においてヒマシ油および／または変性ヒマシ油に反応させる炭素数2以上のモノエポキシドは、特に炭素数3以上のアルキレンオキシドが好ましい。さらに好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン等の炭素数3～4のアルキレンオキシドが好ましく、最も好ましくはエチレンオキシドやプロピレンオキシドである。

【0011】それら単独あるいはそれらの2種以上またはそれらとスチレンオキシド、グリシジルエーテル、グリシジルエステル等の他のモノエポキシドを併用して使用することができる。2種以上のアルキレンオキシドの使用あるいはアルキレンオキシドと他のモノエポキシドの使用の場合は、それらを混合して付加または順次付加し、ランダム重合鎖やブロック重合鎖を形成することができる。

【0012】本発明の複合金属シアン化物錯体を用いてポリエーテル類を製造することは知られている(USP. 3278457、USP. 3278458、USP. 3278459明細書)。この触媒は不飽和モノオールの生成が少なく、極めて高分子量のポリエーテル類を製造することも可能である。

【0013】本発明における複合金属シアン化物錯体

は、上記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。

$M^1_a [M^2_x (CN)_y]_b (H_2O)_c R_d \cdots (1)$
ただし、 M^1 はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)等であり、 M^2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)等であり、Rは有機配位子であり、a、b、xおよびyは金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属への配位数により変わる正の数である。

【0014】一般式(1)における M^1 はZn(II)が好ましく、 M^2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)等が好ましい。有機配位子としては、例えばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミド等がある。

【0015】一般式(1)で表わされる複合金属シアニ化物錯体は、金属塩 $M^1 X_a$ (M^1 、aは上述と同様、Xは M^1 と塩を形成するアニオン)とポリシアノメタレート(塩)Z。 $[M^2_x (CN)_y]_z$ (M^2 、x、yは上述と同様、Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属等。e、fはZ、 M^2 の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混合し、得られた複合金属シアニ化物に有機配位子Rを接触させた後、余分な溶媒および有機配位子Rを除去することにより製造される。

【0016】ポリシアノメタレート(塩)Z。 $[M^2_x (CN)_y]_z$ は、Zには水素やアルカリ金属をはじめとする種々の金属を使用しうが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、すなわちナトリウム塩とカリウム塩である。

【0017】水酸基を有するポリエーテル類は、ポリウレタン製造用の原料としてポリイソシアネート化合物とともに使用されている。この水酸基を有するポリエーテル類はポリヒドロキシ化合物やアミン化合物およびその他の活性水素を少なくとも1個有するイニシエータにモノエポキシド特にアルキレンオキシドを付加して製造される。

【0018】この付加反応において、最も普通には水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物が触媒として使用されている。さらに3フッ化ホウ素や3級アミン等の触媒が使用も提案されている。

【0019】しかし、ヒマシ油系化合物をイニシエータとしてモノエポキシドを付加反応せしめる場合、アルカリ触媒を用いるとヒマシ油系化合物が分解するという問

題点があり、また、ルイス酸等の酸触媒を用いると高分子量のポリエーテル類が得られ難い、得られたポリエーテル類の分子量分布が広がる等の問題があった。

【0020】本発明は、複合金属シアニ化物錯体触媒を使用するため、ヒマシ油および/変性ヒマシ油をイニシエータとしてモノエポキシドを付加することが可能である。また、分子量のコントロールが可能であり、比較的高分子量のポリエーテル類を製造することも可能である。

【0021】通常のイニシエータを用いてアルカリまたは酸触媒を用いずに比較的高分子量のポリエーテル類を合成する方法としては、複合金属シアニ化物錯体触媒を用いる方法の他に、金属ポルフィリンを使用する方法が知られているが(特開昭61-197631号公報)、金属ポルフィリンを使用してポリエーテル類を製造した場合、得られるポリエーテル類が着色する等の問題がある。

【0022】本発明で製造される水酸基を有するポリエーテル類はポリウレタン原料として使用される場合、ポリエーテル類に残存する触媒がポリウレタン製造の際の反応あるいは生成するポリウレタンの物性に悪影響を与えることがある。ポリエーテル類製造後、残存触媒を除去することが好ましい。

【0023】複合金属シアニ化物錯体触媒を用いたポリエーテル類からこの触媒を除去するためには、単に濾過や吸着剤等で処理するだけでなく、触媒をアルカリもしくは酸で分解してイオン化し、その後これら分解物や残留アルカリ、残留酸を吸着、濾過もしくは抽出等によって除去することが必要である。

【0024】触媒の分解、除去の方法として、アルカリ金属やアルカリ金属化合物で分解する方法(特公昭59-15336号公報)、アルカリ金属アルコールで分解する方法(特開平2-276821号公報)、pH緩衝剤もしくはpH緩衝剤とキレート剤を併用して分解、除去する方法(特開平2-289617号公報、特開平2-289618号公報)が見出されている。本発明のポリエーテル類から触媒を除去するためには、pH緩衝剤を用いる方法が適している。

【0025】本発明において得られる水酸基を有するポリエーテル類の数平均分子量は2000~50000が好ましい。特に2000~30000が好ましい。

【0026】また、本発明において得られる水酸基を有するポリエーテル類は、重量平均分子量/数平均分子量(以下 M_w/M_n とする)の値が小さいことが好ましい。特に M_w/M_n は1.3以下が好ましい。

【0027】本発明のヒマシ油および変性ヒマシ油は水酸基を有し、場合によりさらにカルボキシル基を有するが、複合金属シアニ化物錯体触媒を用いるとこの両官能基にモノエポキシドを付加することが可能である。そして得られたポリエーテル類は水酸基末端のみを有する。

【0028】本発明により得られる水酸基を有するポリエーテル類は、それ単独または他のポリオール類と併用して用いられるポリウレタン原料用のポリオールとして最も有用である。また、本発明により得られるポリエーテル類は、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料や添加剤の用途にも用いられる。さらに、潤滑油、絶縁油、作動油、その他の油として、あるいはその原料として用いることができる。さらに、本発明により得られたポリエーテル類はアルキルエーテル化合物やアシル化合物等の他の化合物に変換して種々の用途に使用しうる。

【0029】

【実施例】各触媒を用い、下記ヒマシ油系のイニシエータにアルキレンオキシドの付加反応を行った。

イニシエータA：ヒマシ油を変性して得られる官能基数3、水酸基価160のポリオール（伊藤製油製 URIC H-30）

イニシエータB：ヒマシ油を変性して得られる官能基数3、水酸基価90のポリオール（伊藤製油製 URIC H-57）

イニシエータC：ヒマシ油を変性して得られる官能基数4、水酸基価320のポリオール（伊藤製油製 URIC H-91）

【0030】【例1】1000gのイニシエータAに亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒200ppm（対仕上り）を用いてプロピレンオキシド1920gを110℃の条件下で付加し、ポリエーテルポリオールを得た。

【0031】【例2】1000gのイニシエータBに亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒253ppm（対仕上り）を用いてプロピレンオキシドとエチレンオキシドの70/30wt%混合物を1700gを105℃の条件下で反応させ、得られたポリオールをアンモニアで処理した後、合成ケイ酸マグネシウムで吸着処理し、濾過してポリエーテルポリオールを得た。

【0032】【例3】1000gのイニシエータCに亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を250ppm（対仕上り）を用いてプロピレンオキシド1000g、続いてプロピレンオキシド/エチレンオキシドの40/60wt%混合物を3800g、110℃の条件下で反応さ

せ、得られたポリオールをアンモニアで処理した後、合成ケイ酸マグネシウムで吸着処理し濾過してポリエーテルポリオールを得た。

【0033】【例4】1000gのイニシエータAに水酸化カリウムを触媒として2000ppm（対仕上り）を仕込み、例1と同様の反応を行い、合成ケイ酸マグネシウムで吸着処理を行い、ポリエーテルポリオールを得た。

【0034】【例5】1000gのイニシエータBにBF₃ エーテラートを2000ppm（対仕上り）仕込み、例2と同様の反応を行い、合成ケイ酸マグネシウムで触媒の吸着処理を行い、ポリエーテルポリオールを得た。

【0035】【例6】1000gのイニシエータCに水酸化カリウムを触媒として3000ppm（対仕上り）を仕込み、例3と同様の反応を行い、合成ケイ酸マグネシウムを用いて触媒の吸着処理を行い、ポリエーテルポリオールを得た。例1～6で得られたポリエーテルポリオールの性状値を表1に示す。

【0036】

【表1】

		外 観	水酸基価	M _n / M _w
実 施 例	例1	透 明	56.3	1.10
	例2	透 明	33.2	1.12
	例3	透 明	56.0	1.13
比 較 例	例4	茶 褐 色	82.5	1.7
	例5	黒色に着色	80.0	1.8
	例6	茶 褐 色	70.2	1.75

【0037】

【発明の効果】本発明はヒマシ油系化合物を開始剤としたポリエーテル類を製造する方法である。従来不可能であった分子量や構造のコントロールが自由にできる。